

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 avril 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/24923 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: B01J 20/18,
B01D 53/04

(74) Mandataire: TREUIL, Claude; Atofina, Dépt. Propriété
Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091
Paris la Défense (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/02739

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international: 3 octobre 2000 (03.10.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/12389 5 octobre 1999 (05.10.1999) FR

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): GRAND-
MOUGIN, Marie-Thérèse [FR/FR]; 2, rue Campan,
F-78100 Saint Germain en Laye (FR). MAYOLET, Fran-
cis [FR/FR]; 6, rue du Vieil Orme, F-78120 Rambouillet
(FR). ROUET, Jacques [FR/FR]; Route de Honfleur,
F-27210 Saint Maclou (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: ZEOLITE ADSORBENTS, METHOD FOR OBTAINING THEM AND THEIR USE FOR REMOVING CARBON-
ATES FROM A GAS STREAM

(54) Titre: ADSORBANTS ZEOLITIQUES LEUR PROCÉDE D'OBTENTION ET LEUR UTILISATION POUR LA DECAR-
BONATATION DE FLUX GAZEUX

(57) Abstract: The invention concerns a novel family of zeolite adsorbents comprising a mixture of type X and LSX zeolites,
sodium-exchanged or strontium-exchanged for the major part. Said adsorbents are particularly adapted for removing carbonates
from a gas stream polluted with CO₂.

(57) Abrégé: La présente invention concerne une nouvelle famille d'adsorbants zéolitiques comprenant un mélange de zéolites X
et LSX, majoritairement échangés au sodium ou au strontium. Ces adsorbants sont particulièrement adaptés pour la décarbonatation
de flux gazeux pollués par CO₂.

WO 01/24923 A1

ADSORBANTS ZEOLITIQUES LEUR PROCEDE D'OBTENTION ET LEUR
UTILISATION POUR LA DECARBONATATION DE FLUX GAZEUX
DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

- 5 Le domaine de l'invention est celui des adsorbants zéolitiques pour la purification de flux gazeux pollués par du dioxyde de carbone, en particulier, à la purification de l'air avant les étapes de séparation N_2/O_2 .

TECHNIQUE ANTERIEURE

- 10 La production de gaz purs, en particulier N_2 et O_2 à partir de l'air atmosphérique est une opération industrielle pratiquée à grande échelle et peut faire appel, soit à des procédés cryogéniques, soit à des procédés d'adsorption basés sur le principe de l'adsorption modulée en pression (PSA, mis pour pressure swing adsorption), celui de l'adsorption modulée en température (TSA mis pour temperature swing adsorption) ou une combinaison des deux (PTSA). De plus, de nombreux gaz issus de procédés industriels contiennent des quantités importantes de dioxyde de carbone qu'il convient souvent d'éliminer.

- 15 La production de N_2 ou O_2 à partir d'air impose une purification préalable à l'étape proprement dite de séparation. En effet, dans la conduite des procédés cryogéniques, l'eau ou le dioxyde de carbone présents dans l'air d'alimentation peuvent engendrer des bouchages dans les équipements du fait que ces opérations sont menées à des températures très inférieures aux températures de congélation de ces impuretés. Dans les procédés par adsorption, l'eau et le dioxyde de carbone sont plus fortement adsorbés que l'azote et provoquent à la longue un empoisonnement de l'adsorbant, ayant pour conséquence une
- 25 diminution de la durée de vie espérée.

- 30 Dans ces procédés, on emploie très généralement une zéolite de type faujasite (13X dont le rapport Si/Al est supérieur à 1,2) pour assurer l'élimination du dioxyde de carbone, le piégeage de l'eau étant en général effectué sur lit d'alumine placé en amont du lit d'adsorbant zéolitique. La régénération de l'adsorbant est de type PTSA, c'est-à-dire que l'on associe une légère élévation de température vers 150°C à une diminution de pression. Au cours de cette étape, une fraction de gaz épuré produit, qui contient N_2 , O_2 et environ 1 % en volume d'argon est envoyée sur les lits d'adsorbants en vue de les régénérer en désorbant CO_2 et H_2O .

- 35 Il est connu depuis longtemps que la zéolite X est un adsorbant pour le dioxyde de carbone supérieur au gel de silice ou au charbon actif (US 2.882.244)

Ce brevet enseigne également que la sélectivité vis-à-vis de divers adsorbats varie avec la température et la pression.

US 3.885.927 enseigne que l'adsorption de CO_2 peut être effectuée sur une zéolite X échangée à plus de 90 % par du baryum : dans ces conditions, la teneur en CO_2 du gaz à épurer ne dépasse pas 1 000 ppm et la température peut être comprise entre - 40°C et 50°C.

EP 294.588 enseigne que l'on peut également utiliser une zéolite X échangée de préférence à 70 % au strontium pour effectuer cette épuration.

L'influence en adsorption de CO_2 du nombre de cations échangeables sur la zéolite a été étudiée par BARRER et al. dans "MOLECULAR SIEVES" (Soc. Chim. Ind., LONDON, 1968), p. 233 ainsi que par COUGHLAN et al. dans "J.C.S. Faraday", 1, 1975, 71, 1809. Ces études montrent que la capacité d'adsorption de la zéolite pour le CO_2 augmente au fur et à mesure que le rapport Si/Al diminue jusqu'à une limite de 1,2, le domaine inférieur n'ayant pas été exploré.

La zéolite X dont le rapport Si/Al est proche de 1,25 et qui est couramment utilisée est très sélective pour le CO_2 et ce d'autant plus que la température s'abaisse. A des températures voisines de celles de l'ambiante, l'efficacité diminue fortement du fait de la compétition avec l'azote qui est présent en proportions molaires bien supérieures. Le rapport N_2/CO_2 dans l'air ambiant (avec $\text{CO}_2 \sim 300 / 400$ vpm) est de l'ordre de 3 000.

Dans US 5.531.808, on trouve l'enseignement que l'on peut adsorber le CO_2 très efficacement au moyen d'une zéolite de type X ayant un rapport Si/Al inférieur à 1,15 et de préférence égal ou très proche de 1 appelée dans la suite de l'exposé zéolite LSX (mis pour Low Silica X). L'avantage par rapport à la zéolite X classique (Si/Al > 1,2) réside dans le fait qu'il n'est plus nécessaire de diminuer la température à l'étape de décarbonatation au moyen d'un groupe froid car l'efficacité de la zéolite est telle que la sélectivité pour le CO_2 par rapport à l'azote reste grande même jusqu'à 50°C.

La demanderesse a constaté que la capacité d'adsorption de CO_2 d'une zéolite NaLSX s'accroît avec le taux d'échange en sodium mais aussi que le gain d'efficacité commence à plafonner quand on atteint des taux d'échange en sodium de l'ordre de 90 % pour des pressions partielles de CO_2 relativement élevées. La demanderesse a par contre démontré dans WO99/46031 qu'un gain très sensible d'efficacité peut être obtenu pour la décarbonatation sous des pressions partielles faibles de CO_2 , de l'ordre de 2 mbars, avec les zéolites LSX dont le taux d'échange en sodium (défini comme le rapport molaire entre les ions sodium et les

atomes d'aluminium en position tétraédrique, le reste étant du potassium) est d'au moins 98 %.

EXPOSE DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet une nouvelle famille d'adsorbants
5 zéolitiques comprenant un mélange de 5 % à 95 %, et de préférence de 50 à 90 %, en poids d'au moins une zéolite X de rapport Si/Al égal à 1,25 et de 95 à 5 %, et de préférence de 50 à 10 %, en poids d'au moins une zéolite LSX de Si/Al = 1 et dont

- soit au moins 80 % de la somme des sites cationiques échangeables de
10 la totalité des zéolites du mélange est occupé par des cations sodium,
- soit au moins 70 % de la somme des sites cationiques échangeables de la totalité des zéolites du mélange est occupé par des cations strontium,

le reste des sites échangeables pouvant être occupé par des cations choisis
parmi les groupes IA, IIA, IIIA du tableau périodique, les ions trivalents de la série
15 des terres-rares ou lanthanides.

Parmi les adsorbants préférés, on citera tout particulièrement ceux dont le
taux d'échange global en sodium est supérieur à 90 % et avantageusement
supérieur à 98 %. On citera également les mélanges d'adsorbants zéolitiques tels
que définis plus haut et échangés à au moins 70 % en strontium dont la majorité
20 des sites cationiques restants est occupée par des ions sodium.

Ces nouveaux adsorbants zéolitiques peuvent se présenter sous forme de
poudre mais ils peuvent également être agglomérés sous forme de billes,
d'extrudés, de filés, avec 5 à 25, de préférence 5 à 20, parties en poids d'un liant
d'agglomération inerte (matière amorphe à caractère cohésif adsorbant très peu le
25 dioxyde de carbone) pour 100 parties en poids de mélange de zéolites X et LSX et de liant.

Les agglomérés sont particulièrement bien adaptés à des utilisations
industrielles dans la mesure où leur manipulation lors des opérations de
chargement et de déchargement dans l'unité industrielle limite les pertes de
30 charge par rapport à des adsorbants sous forme pulvérulente.

La présente invention a également pour objet le procédé de préparation des
adsorbants tels que définis précédemment.

Lorsque les adsorbants se présentent sous forme pulvérulente, ils peuvent
35 être obtenus par simple mélange de poudres des zéolites X et LSX.

En général, les poudres de zéolites X et LSX de synthèse présentent un taux d'échange en sodium respectivement de 100 % et 77 %, le reste des sites cationiques étant essentiellement des ions potassium.

Ces poudres peuvent être soumises à un ou plusieurs échanges cationiques
5 éventuels soit séparément (i-e préalablement à leur mélange intime), soit postérieurement à l'étape de mélange.

Ces échanges cationiques consistent à mettre en contact lesdites poudres avec des solutions salines du ou des cations que l'on souhaite insérer partiellement ou totalement dans la ou les structures zéolitiques, au lieu et place
10 des cations échangeables déjà présents.

Des taux d'échange sont en général obtenus, de façon conventionnelle, en procédant par échanges successifs avec la ou lesdites solutions salines de cations.

Lorsque les poudres comportent un mélange de cations, l'échange peut se
15 faire soit par le biais d'une solution mixte comportant des sels de plusieurs cations, soit par échanges successifs de solutions salines unitaires afin d'insérer les cations les uns après les autres.

Lorsque les adsorbants se présentent sous forme d'agglomérés, les étapes du procédé d'obtention sont en général les suivantes :

20 A – Agglomération et mise en forme du mélange de poudres X et LSX avec un liant,

B – Séchage à basse température (de l'ordre de 80-100 °C) et activation à une température comprise entre 300 et 700°C, de préférence entre 400 et 600 °C, du produit obtenu en A),

25 C – Zéolitisation éventuelle du liant si le liant est zéolitisable,

D – Lavage, séchage et activation à une température comprise entre 300 et 700°C, de préférence entre 400 et 600 °C, du produit obtenu en C) ou du produit obtenu après échange cationique du produit issu de B).

A titre d'exemple de liant inerte, on peut citer la silice, l'alumine, les argiles et
30 à titre de liant zéolitisable, le kaolin, le métakaolin, l'halloysite.

Les constituants de ces agglomérés peuvent subir un ou plusieurs échanges cationiques, suivi(s) d'un lavage à l'eau,

soit avant l'étape A), comme indiqué plus haut pour les mélanges pulvérulents, dans ce cas les agglomérés sont obtenus à l'issue de l'étape B) ou

35 D) selon qu'il y ait ou non zéolitisation liant,
soit après l'étape B),

soit après l'éventuelle étape de zéolitisation du liant zéolitisable sur les produits issus de l'étape C) préalablement séchés et avant l'étape D).

S'il n'y a ni échange cationique ni zéolitisation, l'adsorbant selon l'invention est obtenu à l'issue de l'étape B)

- 5 Une variante de l'étape A) consiste à mélanger de façon conventionnelle des poudres cristallines de zéolites X et LSX avec de l'eau et un liant (le plus souvent sous forme de poudre) puis à pulvériser ce mélange sur des agglomérés zéolitiques déjà formés jouant le rôle de germes d'agglomération. Pendant cette pulvérisation, les agglomérés peuvent être soumis à une rotation continue sur eux-mêmes selon une technique de type "boule de neige", par exemple dans un réacteur muni d'un axe de rotation. Les agglomérés ainsi obtenus se présentent alors sous forme de billes.

- 10 L'étape de zéolitisation (étape C)) consiste à convertir le liant zéolitisable avec lequel on a préalablement aggloméré le mélange de poudres de zéolites LSX et X, par macération alcaline par exemple selon le procédé décrit dans la demande de brevet WO 99/05063, permettant ainsi d'obtenir des agglomérés contenant peu de matière inerte au sens de l'adsorption, typiquement jusqu'à environ 5 % en poids de liant inerte après zéolitisation, ce qui présente un avantage indéniable lors de l'utilisation de tels adsorbants.

- 20 L'invention a également pour objet un procédé de décarbonatation de flux gazeux. Le procédé de décarbonatation selon l'invention peut être mis en œuvre par passage du flux gazeux à décarbonater sur un ou plusieurs lits d'adsorbant associés en parallèle ou susceptibles d'enchaîner de façon cyclique étape d'adsorption et étape de désorption (destinée à la régénération de l'adsorbant) ;
- 25 au stade industriel, on opère préférentiellement selon un procédé par adsorption par variation de pression (PSA) et avantageusement par adsorption par variation de pression et de température (PTSA). Les procédés de type PSA et PTSA impliquent la mise en œuvre de cycles de pression. Dans une première phase, le lit d'adsorbant assure la séparation du polluant par adsorption de ce constituant ;
- 30 dans une seconde phase, l'adsorbant est régénéré par abaissement de la pression. A chaque nouveau cycle, il est essentiel que la désorption du polluant soit la plus complète et la plus efficace possible, de façon à retrouver un état régénéré de l'adsorbant identique ou sensiblement identique à chaque nouveau cycle.

- 35 La pression partielle du CO_2 présent dans le flux gazeux n'excède en général pas 25 mbars et est de préférence inférieure à 10 mbars.

De façon à purifier en continu le flux gazeux tel que l'air, on dispose en général en parallèle un certain nombre de lits d'adsorbant que l'on soumet en alternance à un cycle d'adsorption avec compression et de désorption avec décompression. Dans les procédés PSA et PTSA, le cycle de traitement auquel

5 est soumis chaque lit comprend les étapes suivantes :

a/ faire passer le flux gazeux pollué dans une zone d'adsorption comprenant le lit d'adsorbant, le lit d'adsorbant assurant la séparation du ou des polluants (ici CO_2) par adsorption

b/ désorber le CO_2 adsorbé par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption pour récupérer le CO_2 par l'entrée dans la zone d'adsorption;

10

c/ remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant gazeux pur par la sortie de la zone d'adsorption.

Ainsi, chaque lit est soumis à un cycle de traitement comprenant une phase

15 de production de gaz pur, une seconde phase de décompression et une troisième phase de recompression.

Si le seul polluant à éliminer du flux gazeux est CO_2 , un seul lit d'adsorbant, constitué essentiellement par des agglomérés tels que définis plus haut est placé dans la zone d'adsorption.

20 S'il y a plusieurs polluants à éliminer, la zone d'adsorption peut alors comprendre plusieurs lits d'adsorbant susceptibles d'adsorber les impuretés ou polluants non désirés. Ainsi, pour éliminer le dioxyde de carbone et l'eau contenus dans l'air, on associera un agent dessicant pour adsorber l'eau tel que l'alumine ou un gel de silice et l'adsorbant zéolitique de la présente invention.

25 De façon à optimiser les procédés PSA et PTSA, les phases de décompression et de compression des différents lits d'adsorbant sont synchronisées : il s'avère particulièrement avantageux d'introduire des étapes d'égalisation des pressions entre deux lits d'adsorbant, l'un étant en phase de décompression, l'autre en phase de recompression.

30 Lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, les pressions d'adsorption sont en général comprises entre 0,2 et 20 bars et de préférence entre 1 et 10 bars tandis que les pressions de désorption sont en général comprises entre 0,02 et 5 bars et de préférence entre 0,1 et 2 bars.

35 Comme pour les procédés de décarbonatation de l'état de la technique, les températures dans la zone d'adsorption sont en général comprises entre 20 et 80 °C, et avantageusement entre 30 et 60 °C ; dans les procédés de décarbonatation de l'état de la technique, les températures de régénération qui

sont nécessaires, pour obtenir une régénération suffisante de l'adsorbant sont typiquement de l'ordre de 130 à 170 °C, ce qui nécessite un chauffage de l'adsorbant et augmente le coût de l'installation industrielle.

Par rapport à l'état de la technique, la présente invention offre un avantage supplémentaire substantiel au niveau de la régénération des adsorbants zéolitiques agglomérés avec un liant zéolitisé selon l'invention dans la mesure où pour obtenir la même performance de l'adsorbant après sa régénération, les températures de régénération à mettre en œuvre sont comprises entre 100 et 120°C et sont donc bien inférieures à celles pratiquées jusqu'alors.

Exemple 1 : préparation d'un adsorbant par mélange de poudres de LSX et de 13 X puis agglomération et échange Na

La première étape consiste à préparer le mélange constitué de 65 % en poids de poudre anhydre de zéolite X ($\text{Si}/\text{Al} = 1,25$; taux d'échange en sodium voisin de 100 %) dont la capacité d'adsorption en toluène à une pression relative de 0,5 et à 25°C est comprise entre 23,5 et 24,5 %.

et de 35 % en poids de poudre anhydre de zéolite LSX (rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1$; taux d'échange en sodium 77 %) dont la capacité d'adsorption en toluène à une pression relative de 0,5 et à 25°C est comprise entre 22 et 23 %.

Ce mélange est ensuite aggloméré et mis en forme de billes par addition de 15 parties en poids d'une argile pour 85 parties en poids du mélange de zéolites. Les agglomérats sont ensuite séchés à une température de l'ordre de 80-100 °C et activés à 500-600°C. Ceux-ci sont ensuite mis plusieurs fois en contact avec une solution de chlorure de sodium 2 M à 80 °C pendant 4 h pour augmenter le taux d'échange en sodium. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 7ml/g. Entre chaque échange, le solide est lavé plusieurs fois de manière à le débarrasser des excédents de sels.

Après un seul échange, le taux d'échange global en sodium (mesuré par fluorescence X ou par attaque chimique conventionnelle selon une technique d'ionisation par plasma (ICP mis pour inductively coupled plasma) est égal à 94 % et après 4 échanges, il atteint 99 %. Les agglomérés ainsi échangés sont ensuite séchés à basse température et activés à 500-600°C. Le rapport global Si/Al de la matière zéolitique de ces adsorbants est égal à 1,17.

On mesure leur capacité d'adsorption en CO_2 exprimée en cm^3/g à 25°C sous diverses pressions de CO_2 ainsi que leur capacité d'adsorption en toluène à 25°C sous une pression partielle de 0,5 qui est de 20-21 %.

A titre comparatif, on mesure la capacité d'adsorption de billes de zéolite X agglomérée avec 15 % du même liant ainsi que la capacité d'adsorption de billes de zéolite NaLSX (taux d'échange en sodium 94 %) agglomérées de façon identique. Les résultats sont réunis dans le tableau 1.

- 5 La teneur en eau des agglomérés mesurée par coulométrie est comprise entre 0,1 et 0,3 % du poids total des agglomérés.

Dans le tableau 1, sont également indiqués le taux d'échange théorique en sodium d'un mélange de 65 % de zéolite Na X (taux d'échange en sodium voisin de 100 %) et de 35 % de zéolite LSX (taux d'échange en sodium égal à 94 %)

- 10 ainsi que sa capacité d'adsorption théorique que l'on calcule selon la loi des mélanges.

Tableau 1

Type de billes	Taux d'échange en Na (%)	Pression (mbars)		
		2	5	10
		adsorption	en	CO ₂
Billes de NaX	100	14	25,1	34,5
Billes de NaLSX	94	29,3	49,3	65,2
Calcul théorique à partir des lignes 1 et 2 du tableau	98	19,3	33,6	45,2
Billes selon l'invention (NaX +NaLSX)	94	24	35,4	45,4
Billes selon l'invention (NaX +NaLSX)	99	31,5	40,2	48,9

- 15 On constate que les agglomérés selon l'invention adsorbent à très faible pression (2-5 mbars) au moins 24% en plus de CO₂ comparativement au mélange théorique de billes de X et de LSX.

Exemple 2 : préparation d'un adsorbant par mélange de poudres de LSX et de 13 X puis échange Na et agglomération

Le mélange de poudres de zéolite X et LSX de l'exemple 1 est mis plusieurs fois en contact avec une solution de chlorure de sodium 2 M à 80 °C pendant 4 h pour augmenter le taux d'échange en sodium. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 7 ml/g. Entre chaque échange, la poudre est lavée plusieurs fois de manière à la débarrasser des excédents de sels.

Après 4 échanges, le taux d'échange global en sodium du mélange de poudre est égal à 99 %. Ce mélange est ensuite aggloméré sous forme de billes par addition de 15 parties en poids d'argile pour 85 parties en poids de mélange de poudre de zéolite puis séché à 80-100 °C et activé à 500-600 °C. Le taux d'échange global en sodium de ces agglomérés est égal à 99 %. Le rapport global Si/Al de la matière zéolitique de ces adsorbants est égal à 1,17 et leur teneur en eau est comprise dans le même intervalle que celui des agglomérés de l'exemple 1.

La capacité d'adsorption en CO₂ mesurée dans les mêmes conditions que décrites à l'exemple est identique à celle de l'adsorbant de l'exemple 1 dont le taux d'échange global en sodium de la matière zéolitique est égal à 99 %.

Exemple 3 : préparation d'un adsorbant par échange Na sur une poudre de LSX puis mélange avec une poudre de 13 X de taux d'échange en Na voisin de 100 % puis agglomération

La première étape consiste à mettre en contact de la poudre de zéolite LSX (Si/Al = 1 ; taux d'échange en sodium 77 %) avec une solution de chlorure de sodium 2 M à 80 °C pendant 4 h pour augmenter le taux d'échange en sodium. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 7 ml/g. Entre chaque échange, le solide est lavé plusieurs fois de manière à le débarrasser des excédents de sels.

Après 4 échanges, le taux d'échange global en sodium du mélange de poudre est égal à 99 %.

La seconde étape consiste à mélanger 35% en poids de poudre de zéolithe NaLSX échangée à l'étape 1 avec 65% de poudre de zéolite X (Si/Al = 1,25 ; taux d'échange en sodium voisin de 100 %) puis à agglomérer sous forme de billes 85 parties en poids de ce mélange pulvérulent avec 15 parties en poids d'une argile. Les agglomérés sont ensuite séchés à 80-100 °C, calcinés à 500-600°C. Leur

teneur en eau est comprise dans le même intervalle que celui des agglomérés de l'exemple 1.

La capacité d'adsorption en CO_2 de l'adsorbant mesurée dans les mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 1 est identique à celle de l'adsorbant de l'exemple 1 dont le taux d'échange global en sodium est également voisin de 99 %.

Exemple 4 : préparation d'un adsorbant par mélange de billes de zéolites X et LSX agglomérées puis échange Na sur mélange de billes

L'adsorbant est ici obtenu par mélange

de 65% en poids de billes de X ($\text{Si}/\text{Al} = 1,25$; taux d'échange en Na voisin de 100 %) agglomérées avec 15 parties en poids d'argile pour 85 parties en poids de zéolite X

et de 35% en poids de billes de zéolite LSX ($\text{Si}/\text{Al} = 1$; taux d'échange en Na voisin de 77 %) agglomérées avec 15 parties en poids d'argile pour 85 parties en poids de zéolite LSX.

Le mélange de billes est séché à 80-100 °C puis activé à 500-600 °C avant d'être mis en contact avec une solution de chlorure de sodium 2 M à 80 °C pendant 4 h pour augmenter le taux d'échange en sodium. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 7 ml/g. Entre chaque échange, les billes sont lavées plusieurs fois de manière à les débarrasser des excédents de sels. Après 4 échanges, le taux d'échange global en sodium des billes est égal à 99 %. Les billes sont ensuite séchées à 80-100 °C puis activées à 500-600 °C. Leur teneur en eau est comprise dans le même intervalle que celui des billes de l'exemple 1. On mesure leur capacité d'adsorption en CO_2 (exprimée en cm^3/g à 25°C) sous diverses pressions de CO_2 ; les résultats sont réunis dans le tableau 2.

Tableau 2

Taux d'échange en Na 99 %	Pression		
	2 mbars	5 mbars	10 mbars
Adsorption CO_2	21,6	33	41

Exemple 5 préparation d'un adsorbant par échange Na sur billes de zéolite LSX agglomérées puis mélange avec billes de zéolite X agglomérées

L'adsorbant est obtenu par mélange pondéral

- 5 de 65% de billes de zéolite X ($\text{Si/Al} = 1,25$) agglomérée avec 15 parties en poids d'argile pour 85 parties en poids de zéolite X et de 35% de billes de NaLSX ($\text{Si/Al} = 1$; taux d'échange en Na voisin de 99 %)

- 10 Le mélange est séché à 80-100 °C puis activé à 500-600°C. Leur teneur en eau est comprise dans le même intervalle que celui des billes de l'exemple 1.

La capacité d'adsorption en CO_2 de ces billes est identique à celle des billes de l'exemple 4 (cf tableau 2)

- 15 Exemple 6 : préparation d'un adsorbant par mélange de poudres de LSX et de 13 X puis agglomération avec un liant zéolitisable, zéolitisation du liant et échange Na

- 20 On agglomère ici 85 parties en poids du mélange de poudres issu de l'étape 1 de l'exemple 1 avec 15 parties en poids d'argile kaolinique zéolitisable sous forme de billes. Les agglomérés sont ensuite séchés à 80-100 °C puis calcinés à 500-600°C puis immergés dans une solution aqueuse de soude de concentration 220g/l pendant 3 h puis lavés à l'eau suivant la procédure décrite dans WO 99/05063.

- 25 Leur capacité d'adsorption en toluène mesurée à 25°C sous une pression partielle de 0,5 est de 22,5-23 % ce qui correspond à un taux de liant qui n'excède pas 5% du poids total des agglomérés. Les billes sont ensuite séchées et mises en contact avec une solution de chlorure de sodium 2 M à 80 °C pendant 4 h pour augmenter le taux d'échange en sodium. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 7 ml/g. Entre chaque échange, les billes
- 30 sont lavées plusieurs fois de manière à les débarrasser des excédents de sels. Après 4 échanges, le taux d'échange global en sodium des billes est égal à 99 %. Les billes sont ensuite séchées à 80-100 °C puis activées à 500-600 °C. Leur teneur en eau est comprise dans le même intervalle que celui des billes de l'exemple 1.

- 35 Le tableau 3 présente les résultats obtenus en capacité d'adsorption de CO_2 exprimés en cm^3/g à 25°C sous diverses pressions de CO_2 sur ces billes.

Tableau 3

Taux d'échange en Na 99 %	Pression (mbars)		
	2	5	10
Adsorption CO ₂	32,3	43,8	53,8

Exemple 7 : préparation d'un adsorbant par mélange de billes de zéolite LSX agglomérée avec un liant zéolitisé et de billes de zéolite X agglomérée avec un liant zéolitisé puis échange Na sur le mélange de billes

La première étape consiste à mélanger 65 parties en poids de billes anhydres de zéolite X (Si/Al = 1,25 ; taux d'échange voisin de 100 %) et 35 parties en poids de billes anhydres de zéolite LSX (Si/Al = 1 ; taux d'échange en Na voisin de 77 %). Ces billes de zéolites X et LSX comportant chacune 5 % de liant ont été obtenues selon le procédé décrit dans la demande WO99/05063. Le mélange de billes à 5% de liant est séché à 80-100 °C puis calciné à 500-600°C. Le mélange est mis en contact avec une solution de chlorure de sodium 2 M à 80 °C pendant 4 h pour augmenter le taux d'échange en sodium de la matière zéolitique. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 7 ml/g. Entre chaque échange, les billes sont lavées plusieurs fois de manière à les débarrasser des excédents de sels. Après 4 échanges, le taux d'échange global en sodium des billes est égal à 99 %. Les billes sont ensuite activées à 500-600 °C.

La capacité d'adsorption en CO₂ et la teneur en eau de ces billes sont identiques à celles des billes de l'exemple 6 (cf tableau 3).

Exemple 8 : préparation d'un adsorbant par mélange de billes de zéolite LSX agglomérée avec un liant zéolitisable et de billes de zéolite X agglomérée avec un liant zéolitisable puis zéolitisation du liant et échange Na sur mélange de billes (variante de l'exemple 7)

L'adsorbant est préparé en mélangeant dans un premier temps 35% en poids de billes de zéolite LSX (Si/Al = 1 ; taux d'échange en Na voisin de 77 %) comportant 15 parties en poids d'un liant kaolinique zéolitisable pour 85 parties en poids de zéolite LSX

avec 65% de billes de X ($\text{Si/Al} = 1,25$; taux d'échange voisin de 100 %) comportant 15 parties en poids d'un liant kaolinique zéolitisable pour 85 parties en poids de zéolite X.

5 Après séchage à basse température (80-100°C) puis activation à 500-600 °C , le mélange est immergé dans une solution aqueuse de soude (concentration 220 g/l) pendant 3 h suivant la procédure décrite dans la demande WO99/05063. La capacité d'adsorption de toluène est alors mesurée sur ce mélange pour en évaluer la teneur résiduel en liant qui est voisine de 5% du poids total des billes. Ces dernières sont alors séchées à 80-100°C, activées à 500-600°C puis mises
10 en contact avec une solution de chlorure de sodium 2 M à 80°C pendant 4 h pour augmenter le taux d'échange en sodium de la matière zéolitique. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 7 ml/g. Entre chaque échange, les billes sont lavées plusieurs fois de manière à les débarrasser des excédents de sels. Après 4 échanges, le taux d'échange global
15 en sodium des billes est égal à 99 %. Les billes sont ensuite séchées à 80-100°C et activées à 500-600°C.

La capacité d'adsorption en CO_2 et la teneur en eau de ces billes sont identiques à celles des billes de l'exemple 6 (cf. tableau 3)

20 Exemple 9 : préparation d'un adsorbant par mélange de billes de zéolite LSX agglomérée avec un liant zéolitisé puis échangées Na et de billes de zéolite X agglomérée avec un liant zéolitisé

Dans une première étape, on prépare des billes de NaLSX à 5% de liant en
25 agglomérant 85 parties en poids d'une poudre de zéolite LSX ($\text{Si/Al} = 1$; taux d'échange en Na voisin de 77 %) avec 15 parties en poids d'un mélange constitué d'une argile de type montmorillonite (15% en poids), d'une argile de type kaolin (85%), d'un peu de carboxyméthylcellulose et d'eau. Les agglomérés sont séchés à 80-100°C et calcinés à 500°C pendant deux heures sous atmosphère inerte
30 exempte d'eau. On immerge ensuite ces agglomérés dans une solution de soude selon l'enseignement de la demande WO99/05063. Puis on les rince plusieurs fois dans l'eau. Les mesures de capacité de toluène montrent que le taux de liant résiduel est voisin de 5 %.

Les agglomérés sont ensuite mis en contact avec une solution de chlorure
35 de sodium 2 M à 80 °C pendant 4 h pour augmenter le taux d'échange en sodium de la matière zéolitique. A chaque étape, le rapport volume de solution sur masse de solide est de 7 ml/g. Entre chaque échange, les billes sont lavées

plusieurs fois de manière à les débarrasser des excédents de sels. Après 4 échanges, le taux d'échange global en sodium des billes est égal à 99 %. Les billes sont ensuite activées à 500-600°C.

- 5 Dans une deuxième étape, on mélange 35% en poids de billes NaLSX obtenues à l'issue de la 1^{ère} étape avec 65% de billes de zéolite X agglomérée avec un liant qui a été zéolitisé selon le procédé décrit à l'exemple 6 de manière à ce que la teneur en matière inerte soit voisine de 5 % du poids des billes.

- 10 Le taux d'échange global en sodium de la matière zéolitique de ces billes est supérieur à 99%. Elles sont alors séchées à 80-100°C et calcinées à 500-600°C. Les capacités d'adsorption de CO₂ mesurées à 25°C sous diverses pressions de CO₂ sur ces billes et leur teneur en eau sont identiques à celles de l'exemple 6 (cf. tableau 3)

REVENDECATIONS

1. Adsorbant zéolitique comprenant un mélange de 5 % à 95 %, et de préférence de 50 à 90 %, en poids d'au moins une zéolite X de rapport Si/Al égal à 1,25 et de 95 à 5 %, et de préférence de 50 à 10 %, en poids d'au moins une zéolite LSX de Si/Al = 1 et dont
- soit au moins 80 % de la somme des sites cationiques échangeables de la totalité des zéolites du mélange est occupé par des cations sodium,
 - soit au moins 70 % de la somme des sites cationiques échangeables de la totalité des zéolites du mélange est occupé par des cations strontium,
- le reste des sites échangeables pouvant être occupé par des cations choisis parmi les groupes IA, IIA, IIIA du tableau périodique, les ions trivalents de la série des terres-rares ou lanthanides.
2. Adsorbant zéolitique selon la revendication 1 sous forme de poudre de zéolites X et LSX.
3. Adsorbant zéolitique selon la revendication 1 aggloméré avec un liant inerte et caractérisé en ce que le taux de liant inerte de l'adsorbant zéolitique est inférieur ou égal à 25 parties en poids, de préférence inférieur ou égal à 20 parties en poids, et avantageusement tout au plus égal 5 parties en poids, pour 100 parties en poids du mélange de zéolites et de liant.
4. Adsorbant zéolitique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dont la teneur en eau représente au plus 1% du poids total de l'adsorbant, de préférence au plus 0,5 % et avantageusement au plus 0,3 %.
5. Procédé d'obtention d'un adsorbant sous forme de poudre tel que défini à la revendication 2 ou à la revendication 4 par mélange de poudres des zéolites X et LSX et par un ou plusieurs éventuels échanges cationiques soit sur poudres X et/ou LSX préalablement à leur mélange, soit postérieurement à leur mélange.
6. Procédé d'obtention d'un adsorbant aggloméré tel que défini à la revendication 3 ou à la revendication 4 comprenant les étapes suivantes :
- A – Agglomération et mise en forme du mélange de poudres X et LSX avec un liant,
 - B – Séchage à basse température et activation du produit obtenu en A) à une température comprise entre 300 - 700°C, de préférence entre 400 et 600 °C,
 - C – Zéolitisation éventuelle du liant si le liant est zéolitisable,
 - D – Lavage, séchage et activation à une température comprise entre 300 - 700°C, de préférence entre 400 et 600 °C du produit obtenu en C) ou du produit obtenu après échange cationique du produit issu de B),

et éventuellement un ou plusieurs échanges cationiques, suivis d'un lavage à l'eau :

- 5 • préalablement à l'étape A), soit sur les poudres X et LSX préalablement à leur mélange, soit juste après leur mélange, (dans ce cas, l'adsorbant aggloméré est obtenu à l'issue de l'étape B) ou D) suivant la zéolitisation ou non du liant),
- et/ou après l'étape B),
- 10 • et/ou après l'éventuelle étape de zéolitisation du liant zéolitisable sur les produits issus de l'étape C) préalablement séchés et avant l'étape D),

étant entendu que s'il n'y a ni échange cationique ni zéolitisation, l'adsorbant aggloméré est obtenu à l'issue de l'étape B)

7. Procédé de décarbonatation de flux gazeux, de préférence d'air, pollué par CO₂, caractérisé en ce qu'on met en contact, dans une zone d'adsorption, le flux gazeux à purifier avec au moins un adsorbant zéolitique tel que défini dans l'une
15 quelconque des revendications 1 à 4, de préférence aggloméré avec un liant.

8. Procédé de décarbonatation de flux gazeux selon la revendication 7 avec un adsorbant zéolitique dont le taux d'échange global en sodium est supérieur à 90 % et avantageusement supérieur à 98 %.

20 9. Procédé de décarbonatation de flux gazeux selon la revendication 7 avec un adsorbant zéolitique dont le taux d'échange global en strontium est supérieur à 70 % et dont la majorité des sites cationiques restants est occupée par des ions sodium.

25 10. Procédé de décarbonatation de flux gazeux selon la revendication 7 à 9, caractérisé en ce qu'on opère par adsorption modulée en pression (PSA) et de préférence par adsorption modulée en pression et en température (PTSA)

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans lequel les pressions en adsorption sont comprises entre 1 et 10 bars et les pressions de désorption entre 0,1 et 2 bars.

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend la mise en œuvre d'un cycle de traitement comprenant les étapes :

35 a/ faire passer le flux gazeux pollué dans une zone d'adsorption comprenant le lit d'adsorbant, le lit d'adsorbant assurant la séparation du ou des polluants par adsorption

b/ désorber le CO_2 adsorbé par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption pour récupérer le CO_2 par l'entrée dans la zone d'adsorption;

5 c/ remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant gazeux pur par la sortie de la zone d'adsorption.

13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel l'adsorbant zéolitique est aggloméré avec un liant zéolitisé, dans lequel l'adsorbant est régénéré (étape b/ à une température comprise entre 100 et 120 °C.

10 14. Procédé de purification d'air pollué par CO_2 et H_2O caractérisé en ce qu'on met en contact dans une zone d'adsorption le flux gazeux à purifier avec au moins un agent dessicant, de préférence à base d'alumine, et au moins avec un adsorbant *essentiellement constitué d'un mélange de zéolites X et LSX, dont le taux d'échange global en sodium est égal ou supérieur à 98%,

15 *aggloméré avec un liant et dont le taux de liant résiduel inerte de l'adsorbant est inférieur ou égal à 25, de préférence 20 et avantageusement 5, parties en poids pour 100 parties en poids de mélange de zéolites et de liant,

*et dont la teneur en eau de l'adsorbant représente avantageusement au plus 1%, et de préférence au plus 0,5 %, du poids total de l'adsorbant.

20 15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il comprend la mise en œuvre d'un cycle de traitement comprenant les étapes :

a/ faire passer le flux gazeux pollué dans une zone d'adsorption comprenant un lit d'agent dessicant et un lit d'adsorbant tel que défini à la revendication 14,

25 b/ désorber le CO_2 et adsorbé par instauration d'un gradient de pression et abaissement progressif de la pression dans ladite zone d'adsorption pour récupérer le CO_2 par l'entrée dans la zone d'adsorption;

c/ remonter en pression ladite zone d'adsorption par introduction d'un courant gazeux pur par la sortie de la zone d'adsorption.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat . Application No

PCT/FR 00/02739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J20/18 B01D53/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 46031 A (CECA SA ; PLEE DOMINIQUE (FR)) 16 September 1999 (1999-09-16) cited in the application claims 1-9	1, 3, 7, 10-15
A	FR 2 766 475 A (CECA SA) 29 January 1999 (1999-01-29) claim 1	1-3, 5, 6
A	EP 0 718 024 A (BOC GROUP INC) 26 June 1996 (1996-06-26) claims 1, 5, 6	1, 7-11
A	EP 0 930 089 A (AIR LIQUIDE) 21 July 1999 (1999-07-21) claims 1, 8, 9	1, 7, 8, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2000

Date of mailing of the international search report

05/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/FR 00/02739

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9946031 A	16-09-1999	FR 2775617 A AU 3258399 A BR 9908607 A NO 20004418 A	10-09-1999 27-09-1999 14-11-2000 05-09-2000
FR 2766475 A	29-01-1999	AU 8634998 A BR 9806072 A CN 1234782 T CZ 9901008 A EP 0932581 A WO 9905063 A PL 332286 A SK 36299 A ZA 9806398 A	16-02-1999 24-08-1999 10-11-1999 15-12-1999 04-08-1999 04-02-1999 30-08-1999 10-12-1999 17-05-1999
EP 0718024 A	26-06-1996	US 5531808 A AU 691699 B AU 4044995 A CA 2162345 A CN 1131053 A JP 8252419 A KR 196879 B NZ 280470 A PL 312035 A SG 34310 A TR 960571 A ZA 9510101 A	02-07-1996 21-05-1998 04-07-1996 24-06-1996 18-09-1996 01-10-1996 15-06-1999 26-01-1998 24-06-1996 06-12-1996 21-07-1996 20-06-1996
EP 0930089 A	21-07-1999	FR 2773499 A CN 1229907 A JP 11253736 A	16-07-1999 29-09-1999 21-09-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Deman. .ternationale No
PCT/FR 00/02739

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J20/18 B01D53/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01J B01D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 46031 A (CECA SA ; PLEE DOMINIQUE (FR)) 16 septembre 1999 (1999-09-16) cité dans la demande revendications 1-9	1, 3, 7, 10-15
A	FR 2 766 475 A (CECA SA) 29 janvier 1999 (1999-01-29) revendication 1	1-3, 5, 6
A	EP 0 718 024 A (BOC GROUP INC) 26 juin 1996 (1996-06-26) revendications 1, 5, 6	1, 7-11
A	EP 0 930 089 A (AIR LIQUIDE) 21 juillet 1999 (1999-07-21) revendications 1, 8, 9	1, 7, 8, 10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *8* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Faria, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02739

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9946031 A	16-09-1999	FR 2775617 A	10-09-1999
		AU 3258399 A	27-09-1999
		BR 9908607 A	14-11-2000
		NO 20004418 A	05-09-2000
FR 2766475 A	29-01-1999	AU 8634998 A	16-02-1999
		BR 9806072 A	24-08-1999
		CN 1234782 T	10-11-1999
		CZ 9901008 A	15-12-1999
		EP 0932581 A	04-08-1999
		WO 9905063 A	04-02-1999
		PL 332286 A	30-08-1999
		SK 36299 A	10-12-1999
		ZA 9806398 A	17-05-1999
EP 0718024 A	26-06-1996	US 5531808 A	02-07-1996
		AU 691699 B	21-05-1998
		AU 4044995 A	04-07-1996
		CA 2162345 A	24-06-1996
		CN 1131053 A	18-09-1996
		JP 8252419 A	01-10-1996
		KR 196879 B	15-06-1999
		NZ 280470 A	26-01-1998
		PL 312035 A	24-06-1996
		SG 34310 A	06-12-1996
		TR 960571 A	21-07-1996
		ZA 9510101 A	20-06-1996
EP 0930089 A	21-07-1999	FR 2773499 A	16-07-1999
		CN 1229907 A	29-09-1999
		JP 11253736 A	21-09-1999